

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20720121150046

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

直拉单晶硅中氧沉淀和铜复合体的研究

Investigation of oxygen precipitates and copper complex in
Czochralski silicon

谢婷婷

指导教师姓名: 徐 进 副教授

专 业 名 称: 材料学

论文提交日期: 2015 年 月

论文答辩日期: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

用直拉法生长的单晶硅中，氧是最常见的杂质，硅材料制备过程使用的内吸杂工艺则是以氧沉淀及其诱生缺陷为基础。铜作为最常见的过渡族金属玷污之一，其沉淀及复合体将会较大程度地影响硅材料的性能。因此，研究氧沉淀和铜沉淀及其复合体在直拉硅单晶中的行为，除了具有重要的理论意义外，在实际生产中也可以提高硅器件的性能。本论文利用光学显微镜，傅立叶红外光谱仪及荧光光谱仪对不同热处理方式下硅中氧和铜的行为进行研究，得出的主要结论如下：

(1) 研究了线性升温 (**Ramping**) 的起始温度和升温速率对硅单晶中氧沉淀行为的影响。结果表明，同一升温速率下，**Ramping** 的起始温度升高，硅片体内的氧沉淀密度降低；**Ramping** 起始温度相同时，升温速率增大，硅片内部的氧沉淀密度也降低。

(2) 研究了不同气氛下 RTP-低-高三步热退火后生成的铜沉淀对洁净区的影响。结果表明，在 N_2 气氛下进行 RTP，无论在哪一步引入铜玷污均无洁净区生成；在 O_2 、Ar 气氛下进行 RTP，仅在第二、第三步热处理之前引入铜玷污时可以得到洁净区，而且当铜玷污引入顺序相同时， O_2 气氛下的 RTP-低-高三步热处理后获得的洁净区宽度比 Ar 气氛下的大。在同一种气氛下进行的 RTP-低-高三步热退火，第二步热退火前引入铜玷污的硅片中生成的洁净区宽度大于第三步热退火前引入的样品。另外，通过光致发光法(PL)发现了一个位于约 0.97eV 处（峰值对应的波长在 1281~1285nm 之间变化）的新发光峰，研究表明，其发光中心很可能为 Cu-V 复合体。

(3) 研究了线性升温热处理及铜玷污引入温度对氧沉淀及铜相关发光中心的影响。研究发现，低温 **ramping** 有利于氧原子的沉淀，起始的温度越低，最终得到的氧沉淀越多。而且，从低温直接 **ramping** 至 1050℃ 的单步热退火比从低温 **ramping** 至 750℃，然后在该温度下保温 6h 的两步热退火得到了更多氧沉淀。此外，通过对位于 0.97eV 处（峰值对应的波长在 1281~1285nm 之间变化）的 Cu-V 复合体发光峰的研究发现，铜玷污温度（对应于间隙铜原子在硅中的平衡浓度）

对铜相关发光峰强度有一定的影响，铜玷污温度越低，发光峰强度越大。同时，铜相关发光峰强度随硅中空位浓度的降低而减弱。

关键词：直拉硅单晶；线性升温；氧沉淀；铜沉淀及其复合体；发光峰

厦门大学博士论文摘要库

Abstract

Oxygen is regarded as one of the inevitable light elements in Czochralski silicon (Cz Si). Oxygen precipitates and its induced defects are the basic gettering sites in intrinsic gettering (IG) technology. Copper, as the most common transition metal contamination in silicon, its precipitates and complex will exert a large influence on the performance of silicon materials. Therefore, it is meaningful to investigate the behavior of oxygen precipitates and copper precipitates with its complex, not only for the guiding significance, but also for improving the performance of silicon-based electronic devices. In this paper, the optical microscopy (OM), Fourier transform infrared (FTIR) and photoluminescence (PL) were employed to investigate the behaviors of oxygen and copper in Cz Si, some main conclusions are listed below:

(1) The influence of starting ramping temperature and ramping rate on the behaviors of oxygen precipitates in Cz Si has been explored. It was found that the density of oxygen precipitates in the bulk of silicon decreased as the starting ramping temperature increased within the same ramping rate. Besides, for sample subjected to a larger ramping rate, the density of oxygen precipitates was smaller within the same starting ramping temperature.

(2) The effect of copper precipitates generated after RTP low-high annealing (RTP 1150°C/60s + 750°C/8h + 1050°C/16h, and RTP was operated in different atmospheres of N₂, O₂ and Ar, respectively) on denuded zone (DZ) has been systematically investigated. It was revealed that no DZ was obtained in the specimens subjected to RTP in N₂ atmosphere, regardless of the introducing sequence of copper contamination. However, when RTP was operated in O₂ and Ar atmosphere, DZ can be obtained in these specimens contaminated by copper before the second 750°C/8h annealing and the third 1050°C/16h annealing, respectively, and DZ was wider in the specimens annealed in O₂ atmosphere when compared to that annealed in Ar atmosphere when the copper contamination sequence was the same. For specimens went through RTP in the same atmosphere, a wider DZ was generated in the specimen

contaminated by copper before the second 750°C/8h annealing than that contaminated by copper before the third 1050°C/16h annealing. Furthermore, by means of photoluminescence (PL) method, a new intense emission line located at about 0.97 eV (the position of the maximum value varies from 1281 nm to 1285 nm) was observed, which is proved to originate from Cu-V complex.

(3) The influence of ramping form low temperatures and the introducing temperature of copper contamination on oxygen precipitates and copper-related PL center has been investigated. As was shown, ramping form low temperatures can promote oxygen precipitates in the bulk of silicon. The lower starting temperature of ramping, the more oxygen atoms precipitate. Furthermore, oxygen precipitates generated in the specimens ramping directly from 350 or 550°C to 1050°C (single step) is more than that generated in the specimens ramping from 350 or 550°C to 750°C and then kept for 6h at 750°C (two steps). What's more, it was found that the introducing temperature of copper contamination and the content of vacancy in silicon would have a great impact on the band line located at about 0.97 eV (the position of the maximum value varies from 1281 nm to 1285 nm). The emission of this band gets stronger when the introducing temperature of copper contamination gets lower, corresponding to lower equilibrium concentration of copper atoms. Meanwhile, PL intensity of this band decreased with the decreasing concentration of vacancy in the bulk of silicon.

Key words: Czochralski silicon; ramping; oxygen precipitates; copper precipitates and its complex; photoluminescence band

目录

摘要	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 硅单晶中的点缺陷	1
1.3 直拉硅单晶中的氧	2
1.3.1 硅中氧的固溶度	2
1.3.2 硅中氧的扩散系数	3
1.3.3 硅中的氧施主—热施主	4
1.3.4 硅中的氧沉淀	5
1.4 铜在硅中的基本性质	7
1.4.1 铜在硅中的固溶度	7
1.4.2 铜在硅中的扩散	9
1.4.3 铜在硅中的沉淀及复合体	10
1.5 光致发光法 (Photoluminescence)	12
1.6 内吸杂工艺	13
1.6.1 传统高-低-高三步热处理	13
1.6.2 MDZ 工艺	13
1.7 本论文的研究内容.....	14
参 考 文 献	15
第二章 实验设备及样品制备	22
2.1 实验设备及原理	22
2.2.1 热处理设备	22
2.1.2 测试设备及原理	23
2.2 样品制备	26
第三章 线性升温起始温度和升温速率对直拉单晶硅中氧沉淀行	

为的影响	28
3.1 引言	28
3.2 实验	28
3.3 线性升温起始温度对 CZ 硅中氧沉淀行为的影响	29
3.3.1 实验结果	29
3.3.2 实验结果讨论	31
3.4 线性升温速率对 CZ 硅中氧沉淀行为的影响	33
3.4.1 实验结果	33
3.4.2 实验结果讨论	34
3.5 本章小结	35
参 考 文 献	36
第四章 铜玷污直拉硅单晶中一个新的光致发光峰及洁净区研究	38
4.1 引言	38
4.2 实验	39
4.3 铜玷污直拉硅单晶中一个新的光致发光峰	40
4.3.1 实验结果	40
4.3.2 实验结果讨论	44
4.4 RTP 气氛及铜玷污引入顺序对直拉硅单晶中洁净区的影响	45
4.4.1 实验结果	45
4.4.2 实验结果分析	49
4.5 本章小结	50
参 考 文 献	52
第五章 直拉硅单晶中线性升温热处理对氧沉淀和铜相关发光中心的影响	55
5.1 引言	55
5.2 实验	56
5.3 线性升温热处理对氧沉淀的影响	57

5.3.1 实验结果	57
5.3.2 实验结果讨论	59
5.4 线性升温热处理对铜相关发光中心的影响.....	61
5.4.1 实验结果	61
5.4.2 实验结果讨论	65
5.5 本章小结	66
参 考 文 献	68
第六章 结论	71
硕士期间研究成果	73
致 谢	74

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
ChapterI Introduction	1
1.1 Research backgroud	1
1.2 Point defects in Czochralski silicon	1
1.3 Oxygen in Czochralski silicon	2
1.3.1 The solubility of oxygen in silicon	2
1.3.2 The diffusivity of oxygen in silicon	3
1.3.3 The oxygen donor in silicon—thermal donor	4
1.3.4 Oxygen precipitates in silicon	5
1.4 Basic properties of copper in silicon	7
1.4.1 The solubility of copper in silicon	7
1.4.2 The diffusivity of copper in silicon	9
1.4.3 Copper precipitates and copper-related complexes in silicon	10
1.5 Photoluminescence measurement (PL).....	12
1.6 Internal gettering (IG)	13
1.6.1 High-low-high IG technology	13
1.6.2 MDZ IG technology	13
1.7 Main contents of this paper	14
References	15
ChapterII Experimental equipments and sample preparation ...	22
2.1 Experimental equipment and principle.....	22
2.2.1 Heat treatment equipment	22
2.1.2 Analysis equipment and principle	23
2.2 Sample preparation	26
ChapterIII The influence of starting temperature and heating	

rate of raming on oxygen precipitates in Czochralski silicon.....	28
3.1 Introduction	28
3.2 Experiments	28
3.3 Effect of starting temperature of ramping on oxygen precipitates in Czochralski silicon.....	29
3.3.1 Experimental results	29
3.3.2 Discussions.....	31
3.4 Effect of heating rate of ramping on oxygen precipitation in Czochralski silicon	33
3.4.1 Experimental results	33
3.4.2 Discussions.....	34
3.5 Summary	35
References.....	36
 ChapterIV Research on a new photoluminescence band and denuded zone in copper-contaminated Czochralski silicon	 38
4.1 Introduction	38
4.2 Experiments	39
4.3 A new photoluminescence band in copper-contaminated Czochralski silicon	40
4.3.1 Experimental results	40
4.3.2 Discussions.....	44
4.4 Effect of RTP atmosphere and copper contamination sequence on the denuded zone in Czochralski silicon	45
4.4.1 Experimental results	45
4.4.2 Discussions.....	49
4.5 Summary	50
References	52
 ChapterV Effect of ramping from low temperature on oxygen precipitates and copper-related center in Czochralski silicon...55	

5.1 Introduction	55
5.2 Experiments	56
5.3 Effect of ramping on oxygen precipitates	57
5.3.1 Experimental results	57
5.3.2 Discussions	59
5.4 Effect of ramping on copper-related center	61
5.4.1 Experimental results	61
5.4.2 Discussions	65
5.5 Summary	66
References	68
Chapter VI Conclusion	71
Publications and research achievements	73
Acknowledgements	74

第一章 绪论

1.1 研究背景

随着信息时代的到来，构建在集成电路上的信息技术日益凸显出其重要性。1960 年初，戈登·摩尔首次提出了著名的摩尔定律^[1]。迄今为止，集成电路的发展依然符合此定律。众所周知，集成电路的发展主要依赖于半导体材料，硅材料由于自身强大的优势如原料储藏量丰富、性能优异等，最为广泛地应用于半导体材料的生产。集成电路的高速发展对硅材料的要求日益严格，主要表现为单晶的半径逐步增大，而缺陷尺寸逐步缩小，密度持续降低，即“大直径，无（少）缺陷”^[2]。

集成电路的发展要求单晶硅材料具备更好的完整性。一般认为，缺陷就是偏离理想原子点阵。在直拉法生长的单晶硅材料中，点缺陷以及由氧元素的引入演化而成的缺陷最值得关注，科研工作者们经过长期的研究，已经对其有了较为全面的认识^[3-8]。

1.2 硅单晶中的点缺陷

硅中的本征点缺陷通常指的是空位及自间隙硅原子。事实上，完美晶体是不存在的。有序排列在硅单晶晶格点阵中的硅原子不停地振动着，当振动能量足够大时，硅原子就会脱离格点位置，进入附近的硅晶体间隙，成为间隙硅原子，而其所在的格点便会空出来，形成空位。因此，硅单晶中一定会有点缺陷的存在。当硅单晶中存在位错时，就会大量吸收本征点缺陷；而当硅单晶中没有位错时，本征点缺陷往往就会在过饱和度的驱动下聚集在一起，成为微缺陷。直拉硅单晶中本征点缺陷的平衡固溶度随温度变化如下^[9]：

$$C_{le} = C_{lo} \exp\left[-\frac{E_i}{kT}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (1.1)$$

$$C_{Ve} = C_{Vo} \exp\left[-\frac{E_v}{kT}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (1.2)$$

其中, C_{Ie} 、 C_{Ve} 分别代表自间隙原子和空位的平衡浓度, C_{Io} 、 C_{Vo} 分别代表自间隙原子和空位在熔点温度时的平衡浓度, E_i 、 E_v 分别是自间隙原子和空位的生成能, k 为玻尔兹曼常数。

1982 年, Voronkov 等人^[10]研究证实了: 高温下的扩散速率, 空位小于自间隙硅原子, 但平衡浓度却比自间隙硅原子大。

1.3 直拉硅单晶中的氧

直拉硅单晶中, 氧作为最常见的轻元素杂质, 主要来自生长过程中的污染^[8, 11]。在很长的一段时间里, 硅中的氧一直被当成有害的杂质, 因为氧可以在硅片体内的活性区域形成与氧沉淀相关的缺陷, 从而影响硅片的电学性能^[8]。直到 1977 年, 人们才知道, 氧沉淀及其诱生缺陷可以有效地吸收硅中的金属沾污^[11], 意识到这一点后, 研究者们开始对直拉硅单晶中的氧进行有控制的利用。

1.3.1 硅中氧的固溶度

通常在直拉硅单晶中, 氧原子主要处于间隙位置, 其在硅中的溶解度受到平衡固溶度的制约。据报道^[12], 1400℃ 左右时, 间隙氧的平衡固溶度大约为 $2.75 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。硅中氧的平衡固溶度对温度的依赖性如下式所示^[13]:

$$C_{ox}^*(T) = C_{OI} \exp(-E_S/KT) \quad (1.3)$$

其中 C_{ox}^* 是硅中氧的平衡固溶度, C_{OI} 是常数, E_S 是溶解焓, K 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。经过实验验证, Mikkelsen^[14]给出的参数与实验结果最为吻合: $C_{OI} = 9 \times 10^{22}$, $E_S = 1.52 \text{ eV}$ 。

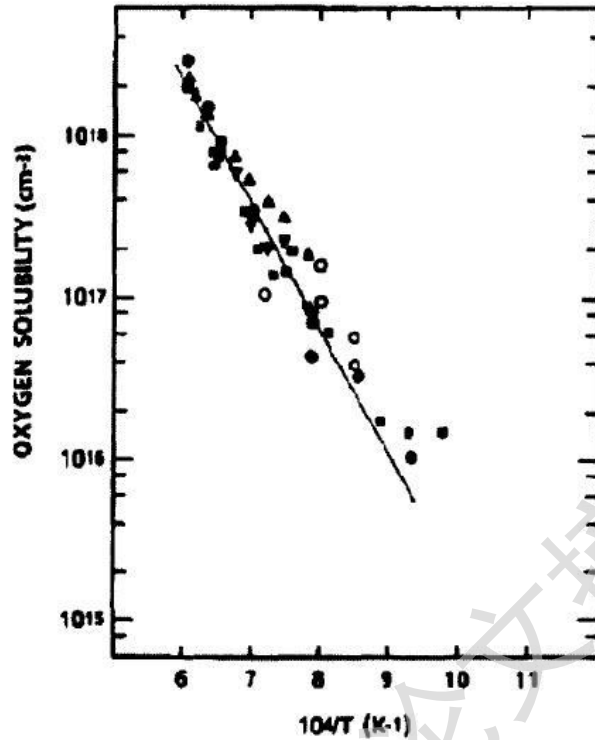


图 1.1 利用 SIMS (圆圈)、IR (正方形) 和 CPAA (三角形) 测得的硅中氧的平衡固溶度与温度的关系图 (直线是参考文献 14 中对实验结果最好的拟合)

Fig. 1.1 Oxygen solubility in silicon as determined by SIMS (circle); IR (solid squares), and CPAA (triangles); (the solid line represents the best fit from Ref. 14)

1.3.2 硅中氧的扩散系数

人们利用多种测试技术, 例如 X-射线衍射^[15], CPAA^[16], Cs⁺离子束和 SIMS 深度分布测试^[14, 17]等, 对硅中氧的扩散性进行研究。氧的扩散系数表达式如下:

$$D = D_0 \exp(-E_D/KT) \quad (1.4)$$

其中, D 为扩散系数 (cm^2/s), D_0 为硅中氧的扩散率, E_D 为扩散激活能。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.